(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international





(43) Date de la publication internationale 3 mars 2005 (03.03.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale WO 2005/019094 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: **B81B 3/00**, H01L 21/20, 21/762

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2004/001858

(22) Date de dépôt international: 15 juillet 2004 (15.07.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité : 03/08865 21 juillet 2003 (21.07.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): COM-MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31/33, rue de la Fédération, F-75752 Paris Cedex 15 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): MORICEAU, Hubert [FR/FR]; 26, rue du Fournet, F-38120 Saint-Egreve (FR). ASPAR, Bernard [FR/FR]; 110, lotissement le Hameau des Ayes, F-38140 Rives (FR).

MARGAIL, Jacques [FR/FR]; Chemin Maubec, F-38700 La Tronche (FR).

(74) Mandataire: SANTARELLI; 14, Avenue de la Grande Armée, BP 237, F-75822 Paris Cedex 17 (FR).

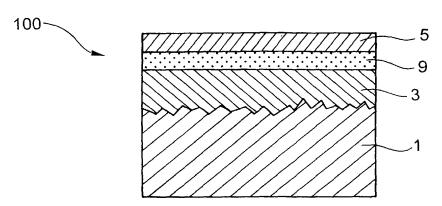
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: STACKED STRUCTURE AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(54) Titre: STRUCTURE EMPILÉE, ET PROCÉDÉ POUR LA FABRIQUER



(57) Abstract: The invention relates to a method of producing a stacked structure. The inventive method comprises the following steps consisting in: a) using a first plate (1) which is, for example, made from silicon, and a second plate (5) which is also, for example, made from silicon, such that at least one of said first (1) and second (5) plates has, at least in part, a surface (2; 7) that cannot bond to the other plate; b) providing a surface layer (3; 8), which is, for example, made from silicon oxide, on at least one part of the surface (2) of the first plate and/or the

surface (7) of the second plate (5); and c) bonding the two plates (1; 5) to one another. The aforementioned bonding incompatibility can, for example, result from the physicochemical nature of the surface or of a coating applied thereto, or from a roughness value (r'_2, r'_7) which is greater than a pre-determined threshold. The invention also relates to a stacked structure produced using the inventive method.

(57) Abrégé: La présente invention concerne un procédé de fabrication d'une structure empilée. Ce procédé comprend les étapes suivantes: a) on prend une première plaque (1), par exemple en silicium, et une seconde plaque (5), par exemple elle aussi en silicium, telles qu'au moins une desdites première (1) et seconde (5) plaques présente, au moins en partie, une surface (2; 7) incompatible avec un collage sur l'autre plaque; b) on réalise une couche sacrificielle (3; 8), par exemple en oxyde de silicium, sur une partie au moins de la surface (2) de la première plaque et/ou de la surface (7) de la seconde plaque (5), et c) on colle les deux plaques (1; 5) entre elles. Ladite incompatibilité au collage peut par exemple résulter de la nature physico-chimique de cette surface ou d'un revêtement appliqué sur cette surface, ou résulter d'une rugosité (r₂, r₇) supérieure à un seuil prédéterminé. L'invention concerne également une structure empilée fabriquée au moyen d'un procédé selon l'invention.



WO 2005/019094 A1



SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

5

10

15

20

25

30

1

Structure empilée, et Procédé pour la fabriquer

Le domaine général de l'invention est celui de la fabrication de microstructures à partir de substrats (« wafer level » en anglais), par exemple au moyen des techniques de microusinage ou de traitement chimique utilisées en microélectronique (dépôt et gravure de couches, photolithographie, et ainsi de suite).

L'invention concerne plus particulièrement certaines microstructures de type MEMS (initiales des mots anglais « *Micro-Electro-Mechanical Systems* », c'est à dire « Systèmes Electro-Mécaniques Microscopiques »), telles que divers détecteurs et actionneurs, qui sont obtenues par libération de parties mobiles (par exemple des membranes ou des masses sismiques).

Pour obtenir de telles microstructures, on peut utiliser par exemple au départ un matériau du type SOI (initiales des mots anglais « Silicon On Insulator » signifiant Silicium sur Isolant), qui comprend habituellement une couche superficielle de silicium et d'une couche d'oxyde de silicium SiO₂ enterrée sous-jacente.

Il existe plusieurs moyens de fabriquer du matériau SOI. A cet égard, on pourra par exemple consulter l'ouvrage de Q.Y. Tong et U. Goesele intitulé « Semiconductor Wafer Bonding » (Science and Technology, ECS Series, John Wiley, New Jersey 1999). Cependant, la majorité des matériaux SOI est aujourd'hui fabriquée par la technique d'adhésion moléculaire. Par exemple, on colle par adhésion moléculaire deux plaques de silicium dont au moins une des deux plaques contient une couche d'oxyde de silicium en surface. La couche d'oxyde de silicium est habituellement réalisée par oxydation thermique. Ensuite on amincit une des deux plaques. On obtient ainsi une structure de type SOI.

Plusieurs techniques permettant d'obtenir une couche mince peuvent être utilisées (dans le cadre de la présente invention, on qualifiera une couche de « mince » si son épaisseur est inférieure à quelques dizaines de microns). Par exemple, une première technique est l'amincissement (mécanique par rectification et/ou lissage, et/ou chimique,

10

15

20

25

30

2

et/ou mécano-chimique). Une deuxième technique est la fracture au niveau d'une zone fragile, cette zone fragile ayant été créée, avant ladite adhésion moléculaire, à une certaine profondeur dans une des deux plaques, par exemple par implantation d'une ou plusieurs espèces gazeuses : la demande de brevet FR-2 681 472 divulgue un tel procédé, qui est à présent connu sous le nom de procédé « Smart-Cut® » (voir par exemple l'article de B. Aspar et al. intitulé « The Generic Nature of the Smart-Cut® Process for Thin-Film Transfer », dans Journal of Electronic Materials, vol. 30, n° 7, 2001). Ces procédés sont très bien adaptés pour l'obtention de couches minces superficielles de silicium, habituellement choisies inférieures à 2 µm.

A partir de ce matériau SOI, il est possible de réaliser des structures mécaniques mobiles ou déformables, par exemple par usinage du film supérieur de silicium et libération de la structure par attaque chimique de l'oxyde sous-jacent, tout ou partie; on crée par exemple la structure mécanique en gravant avec un plasma la couche mince superficielle de silicium, et en gravant par attaque chimique avec de l'acide fluorhydrique HF la couche d'oxyde de silicium.

Dans le cadre de la présente invention, on dira qu'une couche faisant partie d'une structure empilée est une couche « sacrificielle » lorsque cette couche est apte à être ultérieurement éliminée, par exemple lors d'une utilisation de cette structure empilée pour fabriquer un composant comprenant une partie mobile ou déformable. La matière constituant une couche sacrificielle est donc différente, du point de vue chimique ou cristallographique, de la matière constituant les couches « non sacrificielles », c'est à dire destinées à être gardées après élimination de la couche sacrificielle. Par exemple dans le cas où la structure empilée est un matériau SOI, la couche d'oxyde de silicium joue le rôle de « couche sacrificielle », et les couches de silicium celui de « couches non sacrificielles ».

Ce mode de réalisation est relativement simple à mettre en œuvre, et il permet d'obtenir toute une variété de microstructures.

Par exemple, on peut réaliser ainsi des capteurs de pression de bonne qualité.

3

Comme exemple d'une telle microstructure, on peut citer également l'accéléromètre divulgué dans le brevet FR 2 558 263. Cet accéléromètre comprend, au sein d'une couche mince, une première partie découpée dans cette couche mince et une seconde partie constituée par le reste de la couche mince, la première partie étant reliée à la seconde au moyen de poutrelles flexibles permettant à cette première partie, ou partie « sensible », de se déplacer avec une certaine amplitude dans le plan de la couche mince. Ce dispositif sert à mesurer les accélérations d'un système quelconque dont il est solidaire, au moyen d'une variation de capacité électrique causée par ledit déplacement.

On pourra trouver d'autres exemples détaillés de telles microstructures dans l'article de B. Diem et al., intitulé « SOI 'SIMOX'; from bulk to surface micromachining, a new age for silicon sensors and actuators », dans Sensors and Actuators, vol. A 46 – 47, pages 8 à 16 (1995).

10

15

20

25

30

Cependant, la fabrication de telles microstructures doit faire face au problème suivant. Lors de la réalisation de la structure, et en particulier au moment du séchage du liquide de rinçage après attaque chimique à l'acide fluorhydrique, les forces de capillarité entre les surfaces et le liquide sont très importantes et conduisent à des phénomènes de collage partiel ou total des structures libérées; une autre cause de collage est, le cas échéant, le dépôt solide qui se produit au moment dudit séchage. Cela conduit par exemple, dans le cas de l'accéléromètre décrit ci-dessus, au collage des poutrelles avec le substrat constituant le fond de la cavité contenant le dispositif, ce qui empêche évidemment les poutrelles de se déplacer comme prévu sous l'effet des accélérations du système.

Les techniques de fabrication de structures SOI mentionnées cidessus conduisent à des interfaces (entre la couche superficielle de silicium et l'oxyde enterré, et entre l'oxyde enterré et le substrat) qui sont très peu « rugueuses ». Ce « problème du collage » est d'autant plus important que les structures SOI sont aujourd'hui réalisées avec un souci d'avoir des interfaces très lisses; il est également d'autant plus gênant que

5

10

15

20

25

30

4

l'épaisseur du film d'oxyde sera fine, et que les dimensions des structures à libérer seront grandes.

Afin d'éviter ces problèmes de collage indésirable, il est nécessaire de prendre d'importantes précautions, ce qui rend le procédé de libération complexe, onéreux et difficile à maîtriser. De plus, pour des raisons de fiabilité, on souhaite éviter que de tels collages indésirables des faces en regard au sein des composants MEMS ne se produisent après la mise en service de ces composants.

Un premier moyen connu pour empêcher ce collage consiste à réduire l'énergie de collage de la couche libérée et du substrat. Mais ces techniques utilisent des méthodes de préparation chimique des surfaces qui sont incompatibles avec les hautes températures habituellement requises pour les étapes ultérieures de fabrication des MEMS. Pour plus de détails, on pourra se référer à l'article de C.H. Mastrangelo intitulé « Suppression of Stiction in MEMs » (Actes du Séminaire de la Materials Research Society, vol. 605, 2000).

Un second moyen connu pour empêcher ce collage consiste à s'arranger pour que, lors du rapprochement de ces deux surfaces, l'aire de contact effectif soit faible.

Un tel procédé a été divulgué dans le brevet FR 9 508 882. Ce procédé consiste à maintenir à distance la couche libérée et le substrat en gravant la couche sacrificielle intermédiaire de manière à créer des butées sur chacune des faces en regard de la couche libérée et du substrat.

Un autre tel procédé a été décrit dans l'article de R.L. Alley *et al.* intitulé « *Surface Roughness Modification of Interfacial Contacts in Polysilicon Microstructures* » (Actes de la 7^{ème} Conférence Internationale sur les Détecteurs et Actionneurs à Semiconducteurs). Cet article propose un procédé d'élaboration de composants à parties mobiles incluant des étapes pour aboutir à un composant dont les faces libres en regard présentent une « rugosité » apte à éviter un collage indésirable entre les dites faces (pour une définition statistique de la « rugosité, » on se référera à cet article; on peut par exemple effectuer des mesures de rugosité avec un microscope à force atomique explorant des zones, par exemple, de 1 μm

5

x 1 μm). Ce procédé consiste, pendant l'étape de libération chimique de la structure, à rendre rugueuses les surfaces concernées afin que l'aire de contact effectif soit limitée aux sommets des aspérités de ces surfaces. L'article de R.L. Alley *et al.* a essentiellement pour objet d'étudier comment la force de collage diminue quand la rugosité augmente.

Or le procédé décrit dans cet article a pour inconvénient qu'il ne permet pas de réaliser certains types de composants. Notamment, ce procédé prévoit le dépôt d'un film superficiel sur le substrat de la structure empilée; or l'homme du métier sait que, selon les matériaux concernés par exemple, ce dépôt n'est pas toujours possible. Par exemple, ce procédé ne permet pas d'obtenir un film superficiel à libérer qui soit monocristallin si la matière de la couche sacrificielle est amorphe; il ne permet pas non plus d'obtenir un film monocristallin, de silicium par exemple, sur une couche sacrificielle en matériau polymère en raison de l'incompatibilité entre la température de dépôt de ce film de silicium et les températures que peut habituellement supporter un polymère.

10

15

20

25

30

La présente invention concerne donc un procédé de fabrication d'une structure empilée, au besoin de grandes dimensions, le cas échéant sur toute la surface d'une plaquette ayant par exemple un diamètre de 200 mm, et permettant ultérieurement la réalisation de n'importe quel composant de type MEMS sans collage des structures mécaniques mobiles ou déformables. Ce procédé de fabrication doit pouvoir être applicable quelles que soient les caractéristiques desdits composants, notamment leur taille ou les matériaux utilisés, en particulier lorsque la couche superficielle devant être (au moins partiellement) libérée est monocristalline, ou ne peut être déposée simplement sur la structure empilée requise.

L'invention propose donc, selon un premier aspect, un procédé de fabrication d'une structure empilée, ledit procédé étant remarquable en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

6

a) on prend une première plaque et une seconde plaque, telles qu'au moins une desdites première et seconde plaques présente une surface structurée, au moins en partie,

b) on réalise une couche sacrificielle sur une partie au moins de la surface de la première plaque et/ou de la surface de la seconde plaque, et

c) on colle les deux plaques entre elles.

5

10

15

20

25

30

Ainsi, la mise en œuvre du procédé selon l'invention fournit une structure empilée comprenant une couche sacrificielle située entre deux substrats, et dans laquelle au moins l'un des deux substrats est tel qu'une partie au moins de sa surface en contact avec ladite couche sacrificielle est « structurée ». Dans le cadre de l'invention, on dira qu'une surface est « structurée » lorsqu'elle se trouve être essentiellement incapable de se coller à un autre substrat prédéterminé. Une surface peut par exemple être structurée du fait de la nature physico-chimique de cette surface, ou d'un revêtement appliqué sur cette surface ; une surface peut également être structurée en raison d'une rugosité supérieure à un seuil prédéterminé, par exemple égal à 0,2 nm RMS environ.

En partant de la structure empilée ainsi obtenue, on pourra par exemple éliminer une partie de la couche sacrificielle intermédiaire entre les deux plaques, et obtenir deux surfaces en regard dont l'une au moins présente une structuration appropriée. On évitera de la sorte que ces deux surfaces ne se collent l'une à l'autre suite à un rapprochement entre les deux substrats.

On notera que, selon l'invention, la réalisation de surface(s) structurée(s) a lieu avant ou pendant la fabrication de la structure empilée, et donc de façon indépendante de la fabrication d'un composant de type MEMS.

Grâce à l'invention, on peut avantageusement choisir, pour constituer la structure empilée, tout ensemble de matériaux pouvant être ultérieurement utiles à la réalisation d'un composant MEMS. Par exemple, on pourra obtenir un empilement comprenant une couche mince de silicium sur une couche sacrificielle en polymère, ou une couche mince de silicium monocristallin sur une couche sacrificielle en oxyde de silicium.

7

On notera également que le procédé selon l'invention n'impose aucune limitation sur les dimensions latérales de la structure empilée obtenue.

Selon des caractéristiques particulières de l'invention, on réalise en outre, avant ladite étape c), un lissage de la surface libre d'une couche sacrificielle ou, le cas échéant, des deux couches sacrificielles, et/ou, le cas échéant, de la surface libre de l'une desdites plaques.

Grâce à ces dispositions, on facilite le collage subséquent (étape c)). Ce collage pourra par exemple être un collage moléculaire, ou bien un collage utilisant une colle sacrificielle, c'est à dire une colle apte à être ultérieurement éliminée, par exemple lors d'une utilisation de ladite structure empilée pour fabriquer un composant comprenant une partie mobile ou déformable. De plus, le collage de l'étape c) pourra être « assisté » par exemple par des moyens mécaniques et/ou par un traitement plasma et/ou thermique, ces opérations étant réalisées pendant ou après ce collage, sous atmosphère spécifique ou à l'air libre.

10

15

20

25

30

Grâce à ces dispositions, on peut, notamment, consolider les diverses interfaces et/ou les rendre compatibles avec les futures étapes de réalisation des composants MEMS. On peut également ainsi rendre adhérentes deux surfaces rugueuses qui ne se colleraient pas l'une à l'autre spontanément.

Selon encore d'autres caractéristiques particulières de l'invention, suite à l'étape c), on amincit au moins une des deux plaques.

Grâce à ces dispositions, on pourra par exemple réaliser dans le film mince ainsi obtenu les parties d'un composant de type MEMS qui deviendront mobiles après élimination de la couche sacrificielle située au contact de ces parties.

Les deux plaques ainsi que la couche sacrificielle peuvent, bien entendu, être ou simples ou composites, c'est à dire formées elles-mêmes d'un empilement de couches en divers matériaux. La structure empilée ainsi obtenue peut avantageusement être de type SOI.

Par exemple, la première plaque, de même que la seconde plaque, peut être faite de silicium, ou d'un semi-conducteur autre que le silicium,

5

10

15

20

25

30

8

par exemple SiC, GaN, ou InP, ou encore d'un matériau non semiconducteur, tel que LiNbO₃, LiTaO₃, un verre, une silice fondue, ou un matériau supraconducteur. La première plaque, de même que la seconde plaque, peut également être une combinaison quelconque de ces matériaux, en particulier un empilement Si monocristallin/Si polycristallin, ou SiC/Si, ou InP/Si, ou SiC monocristallin/SiC polycristallin, ou encore SiC/SiO₂/SiC polycristallin. La matière constituant la couche sacrificielle réalisée sur la première plaque et/ou la matière constituant la couche sacrificielle réalisée sur la seconde plaque peut être, par exemple, de l'oxyde de silicium ou un matériau polymère.

Selon des caractéristiques particulières, au moins une desdites plaques présente initialement une couche superficielle. En particulier, cette couche superficielle peut avoir pour effet de structurer la surface de la plaque sur laquelle elle repose, en raison de la nature physico-chimique de cette couche superficielle.

Selon un deuxième aspect, l'invention concerne également diverses structures empilées.

Elle concerne ainsi, premièrement, une structure empilée qui a été fabriquée au moyen de l'un quelconque des procédés décrits succinctement cidessus.

Deuxièmement, l'invention concerne une structure empilée, ladite structure étant remarquable en ce qu'elle comprend une couche sacrificielle située entre un premier substrat et un second substrat, et en ce qu'au moins un desdits premier et second substrat possède une surface structurée, au moins en partie.

Les deux substrats ainsi que la couche sacrificielle peuvent, bien entendu, être ou simples ou composites, c'est à dire formés euxmêmes d'un empilement de couches en divers matériaux. La structure empilée ainsi obtenue peut en particulier être de type SOI.

Par exemple, le premier substrat, de même que le second substrat, peut être fait de silicium, ou d'un semi-conducteur autre que le silicium, par exemple SiC, GaN, ou InP, ou encore d'un matériau non semi15

20

25

30

conducteur, tel que LiNbO₃, LiTaO₃, un verre, une silice fondue, ou un matériau supraconducteur. Le premier substrat, de même que le second substrat, peut également être une combinaison quelconque de ces matériaux, en particulier un empilement Si monocristallin/Si polycristallin, ou SiC/Si, ou InP/Si, ou SiC monocristallin/SiC polycristallin, ou encore SiC/SiO₂/SiC polycristallin. La matière constituant la couche sacrificielle peut être, par exemple, de l'oxyde de silicium ou un matériau polymère.

Selon d'autres caractéristiques particulières de l'invention, l'un au moins des deux substrats est une couche mince.

Les avantages offerts par ces matériaux sont essentiellement les mêmes que ceux offerts par les procédés de fabrication correspondants.

D'autres aspects et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée, que l'on trouvera ci-dessous, de modes particuliers de réalisation donnés à titre d'exemples non limitatifs. Cette description se réfère aux dessins annexés, dans lesquels :

- la figure 1 représente une plaque de silicium avant la mise en œuvre de l'invention,
- la figure 2 représente la même plaque de silicium après application d'une première étape d'un procédé de fabrication selon un mode de réalisation de l'invention,
 - la figure 3 représente une deuxième étape de ce procédé,
 - la figure 4 représente une troisième étape de ce procédé.
 - la figure 5 représente une quatrième étape de ce procédé, et
 - la figure 6 représente une cinquième étape de ce procédé.

On prend tout d'abord une plaque de silicium standard 1 dont la surface 2 présente une rugosité r_2 qui est, habituellement, de l'ordre de 0.1 nm (figure 1).

On « structure » ensuite cette surface 2 (**figure 2**), par exemple en créant une rugosité r_2 à la surface 2 de la plaque 1. De préférence, on créera une rugosité r_2 dans la gamme de 0,2 nm à quelques micromètres. La rugosité à choisir dépend notamment, par exemple, de l'épaisseur de la couche intermédiaire sacrificielle, des paramètres géométriques du futur

10

20

composant à parties mobiles visé, et des contraintes dans le film superficiel. L'homme du métier saura déterminer la rugosité à utiliser pour éviter tout collage indésirable au sein de ce composant.

Pour produire cette rugosité à la surface du silicium, on peut, par exemple, effectuer une ou plusieurs attaques par un mélange de type RCA SC1 (H_2O : NH_4OH : H_2O_2 6:1:1 à 80°C), et/ou utiliser d'autres procédés de gravure chimique humide (par exemple en utilisant une solution de TMAH ou de KOH), et/ou utiliser des procédés de gravure sèche (telle que la pulvérisation ionique réactive ou non réactive). Parmi les techniques permettant de produire cette rugosité, on citera en particulier :

- la technique de réalisation du silicium « noir », telle que décrite par exemple dans l'article de M. Schnell intitulé *« Plasma Surface Texturization for Multicrystalline Silicon Solar Cells* » (IEEE, XXVIII^{ème} Conférence Photovoltaïque),
- les techniques « mécaniques », par exemple de sablage ou de rodage de surface (« *grinding* » en anglais),
 - les techniques de « fracture » dans des matériaux cristallins laissant des substrats rugueux après fracture, et telles qu'utilisées par exemple dans le procédé Smart-Cut[®] (comprenant une implantation d'espèces et une fracture), ou dans le procédé Eltran[®] de la société CANON (comprenant l'obtention de silicium poreux et une fracture dans la zone poreuse).
 - les techniques, bien connues de l'homme du métier, de gravure chimique pour obtenir des matériaux poreux, par exemple celles appliquées au silicium, et
- 25 les techniques de dépôt, notamment un dépôt de nitrure de silicium Si₃N₄ par PECVD (on notera à cet égard que le dépôt par PECVD est plus rugueux que le dépôt par LPCVD).

Au cours d'une deuxième étape, on réalise (figure 3), à la surface de cette plaque 1, une couche sacrificielle 3.

La couche 3 peut par exemple être en oxyde de silicium. Dans ce cas, cette couche 3 peut être obtenue par oxydation thermique en atmosphère sèche ou humide, ou par dépôt (LPCVD, PECVD, ou toute autre méthode

adaptée). La rugosité r_4 à la surface 4 de cette couche 3 peut être du même ordre de grandeur que la rugosité initiale de la plaque 1, ou supérieure (il est connu d'augmenter la rugosité en déposant des films successifs, la rugosité croissant avec le nombre de films déposés et leur épaisseur), ou bien réduite au moyen, par exemple, du dépôt d'un oxyde de lissage (non représenté) réalisé à basse température et dont le fluage en surface peut être provoqué, par exemple, par un traitement thermique adapté.

11

Cependant, dans certains cas, on peut vouloir adapter cette rugosité présentée par la surface 4 de la couche 3, de manière à faciliter l'étape suivante de collage aboutissant à la structure empilée selon l'invention. Pour cela, on peut par exemple obtenir une rugosité r_4 un peu inférieure en réalisant, au cours d'une troisième étape (**figure 4**), un lissage de surface, par exemple par un léger polissage mécano-chimique et/ou par un traitement thermique sous une atmosphère spécifique et/ou par dépôt d'une couche de lissage (non représentée).

10

15

20

25

30

Au cours d'une quatrième étape (**figure 5**), on prend une seconde plaque 5, par exemple en silicium polycristallin (pouvant d'ailleurs éventuellement présenter en surface une couche 9 d'une autre matière, par exemple en silicium monocristallin ou en SiC), que l'on colle sur la couche 3, de préférence par adhésion moléculaire. Le collage peut également être réalisé au moyen d'un type de colle sacrificielle, c'est à dire pouvant être sélectivement retiré, par exemple un polymère photosensible.

Dans le cas d'une rugosité de surface incompatible avec un collage moléculaire spontané des parties à assembler pour former la structure empilée selon l'invention, on peut avantageusement utiliser une « assistance de collage », en premier lieu en mettant les surfaces en contact, le cas échéant après application d'un traitement par plasma de ces surfaces, puis en appliquant une contrainte mécanique et/ou un traitement thermique sur la structure empilée, sous atmosphère spécifique ou à l'air libre.

Un traitement thermique, appliqué pendant ou après le collage, permet de surcroît de consolider les diverses interfaces et/ou de les

12

rendre compatibles avec les futures étapes de réalisation des composants MEMS.

Enfin, au cours d'une cinquième étape facultative, on peut amincir au moins une des deux plaques 1 et/ou 5 (la plaque 5 sur la **figure** 6), de façon à obtenir une structure empilée 100, par exemple de type SOI. L'amincissement peut être réalisé selon l'une quelconque des méthodes connues, telles que celles décrites en introduction.

5

10

15

20

25

30

On notera qu'il est parfaitement possible, selon une variante de l'invention, de placer des étapes du procédé de réalisation de la microstructure, par exemple la gravure dans la couche sacrificielle des zones en contact avec les parties mobiles, au milieu des étapes que l'on vient de décrire, par exemple avant l'étape de collage. Dans ce cas, les parties mobiles pourront éventuellement aussi être définies avant l'étape de collage dans la plaque ultérieurement amincie; après le collage et l'amincissement de la plaque comprenant les parties mobiles, on pourra appliquer un traitement thermique de renforcement de l'interface de collage de la structure empilée sans contrainte de pression (lesdites zones sous-jacentes aux parties mobiles débouchant en surface).

Le mode de réalisation décrit ci-dessus peut être modifié, ou généralisé, de diverses manières. En particulier, le procédé peut concerner tout ou partie seulement de la surface d'une au moins des plaques ou d'un des films traités. Par exemple, on peut obtenir une structuration prédéterminée sur une zone localisée en utilisant un procédé de lithographie.

Comme on l'a mentionné plus haut, la « structuration » d'une surface donnée peut être obtenue sans nécessairement rendre cette surface rugueuse.

Par exemple, lorsque l'autre substrat est en silicium, on pourra traiter la surface à structurer par nitruration.

Comme autre exemple, on pourra déposer sur la surface à structurer une couche d'un matériau « anti-collage », c'est à dire dont la nature physico-chimique est telle qu'elle s'oppose à tout collage ultérieur indésirable (naturellement, on peut éventuellement combiner les

13

techniques de création de rugosité et de traitement de surface ou de réalisation d'une couche « anti-collage »).

On peut ainsi, initialement, déposer une couche superficielle 6 (non représentée), par exemple en Si_3N_4 , sur une première plaque 1 de rugosité quelconque. On peut créer alors à la surface 2 de cette couche superficielle 6, comme expliqué précédemment, une rugosité r_2 , par exemple du fait de la conformation par dépôt sur une surface rugueuse. Mais on peut aussi, au lieu de cette création de rugosité ou en supplément, préparer la surface de cette couche superficielle 6 de manière à la rendre incompatible avec un collage indésirable avec le substrat destiné à se trouver en regard de la couche superficielle 6 ; on pourra par exemple, selon des procédés connus, rendre hydrophobe la surface d'une couche superficielle 6 en Si_3N_4 ; d'autres matériaux que le nitrure de silicium Si_3N_4 peuvent être utilisés ici, tels que le diamant, ou Al_2O_3 ou encore ZrO_2 .

10

15

20

25

30

On dépose ensuite sur la couche superficielle 6 la couche sacrificielle 3 qui est, comme expliqué ci-dessus, adaptée au collage, par exemple moléculaire, avec la plaque 5 (qui est en silicium dans ce mode de réalisation), éventuellement après une étape de planarisation au moyen d'un polissage mécano-chimique ou un traitement thermique. Au besoin, le collage pourra être « assisté » comme expliqué ci-dessus. Lors de la réalisation du composant à structure mobile, l'attaque sélective de la couche 3 permettra de rendre libre la surface structurée de la couche superficielle 6 : au cours de cette attaque sélective, par exemple utilisant de l'acide fluorhydrique, la matière utilisée pour la couche sacrificielle 3, par exemple l'oxyde de silicium SiO_2 , sera attaquée, alors que celle utilisée pour la couche superficielle 6, par exemple le nitrure de silicium Si_3N_4 , ne le sera pas.

On a décrit ci-dessus des modes de réalisation dans lesquels seule la surface 2 de la première plaque 1 a été structurée; mais il est clair que, dans le cadre de l'invention, on peut tout aussi bien, en plus ou à la place, structurer la surface 7 (non représentée) de la seconde plaque

5 (cette dernière comprenant éventuellement une couche superficielle 9, comme décrit ci-dessus).

Par ailleurs, dans les modes de réalisation décrits ci-dessus, on a réalisé une couche sacrificielle 3 seulement sur la première plaque 1; mais il est clair que, dans le cadre de l'invention, on peut tout aussi bien, en plus ou à la place, réaliser une couche sacrificielle 8 (non représentée) sur la seconde plaque 5. On procède ensuite au collage des deux plaques comme décrit ci-dessus, après, éventuellement, un lissage de la surface 10 (non représentée) de cette couche sacrificielle 8.

Il est clair que l'on peut, par exemple par dépôt localisé ou par gravure, réaliser une couche sacrificielle qui n'est pas continue; cela permet de définir dans la structure empilée des zones déjà évidées.

10

15

20

25

Les procédés décrits ci-dessus peuvent aussi s'appliquer à toute structure comportant une couche mince adhérant à une couche enterrée à sacrifier localement, par exemple d'oxyde de silicium, cette dernière reposant sur un support pouvant être autre que du silicium. Selon les besoins de l'application envisagée, l'homme du métier pourra associer plusieurs des procédés décrits ici pour la réalisation de structures empilées spécifiques selon l'invention.

On notera pour terminer que la structuration de surface requise par l'invention n'est pas nécessairement homogène sur toute l'étendue des surfaces concernées : pour certaines applications, il peut par exemple être avantageux de réaliser une surface dont la structuration est répartie aléatoirement, ou bien respecte une certaine distribution à la surface d'une des plaques.

30

REVENDICATIONS

- 1. Procédé de fabrication d'une structure empilée, caractérisé en ce 5 qu'il comprend les étapes suivantes :
 - a) on prend une première plaque (1) et une seconde plaque (5), telles qu'au moins une desdites première (1) et seconde (5) plaques présente une surface (2 ; 7) « structurée », au moins en partie,
- b) on réalise une couche sacrificielle (3 ; 8) sur une partie au 10 moins de la surface (2) de la première plaque et/ou de la surface (7) de la seconde plaque (5), et
 - c) on colle les deux plaques (1; 5) entre elles.
 - 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite surface (2 ; 7) est structurée en raison de sa nature physico-chimique.
- 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite surface (2; 7) est structurée en raison d'une rugosité (r_2 , r_7) supérieure à un seuil prédéterminé.
 - 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit seuil prédéterminé est égal à 0,2 nm RMS environ.
- 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins une desdites plaques (1; 5) présente initialement une couche superficielle (6; 9).
 - 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite couche superficielle (6 ; 9) est monocristalline.
- 7. Procédé selon la revendication 5 ou la revendication 6, caractérisé en ce que ladite couche superficielle (6 ; 9) est en silicium.
 - 8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite couche superficielle (6; 9) a pour effet de structurer ladite surface (2; 7) en raison de la nature physico-chimique de cette couche superficielle (6; 9).
 - 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que ladite couche superficielle (6 ; 9) est en nitrure de silicium.

5

10

20

25

- 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on réalise en outre, avant ladite étape c), un lissage de la surface libre (4 ; 10) de la couche sacrificielle (3 ; 8), et/ou de la surface libre de l'une desdites plaques (1 ; 5).
- 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le collage de ladite étape c) est un collage moléculaire.
- 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le collage de ladite étape c) utilise une colle sacrificielle.
- 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le collage de ladite étape c) est assisté par des moyens mécaniques et/ou par un traitement plasma et/ou thermique, ces opérations étant réalisées pendant ou après ce collage, sous atmosphère spécifique ou à l'air libre.
- 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications
 15 précédentes, caractérisé en ce que, suite à ladite étape c), on amincit au moins une des deux plaques (1) et/ou (5).
 - 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la partie massive d'au moins une des plaques (1; 5) est faite d'une matière semi-conductrice.
 - 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que ladite partie massive est en silicium.
 - 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que la couche sacrificielle (3; 8) est en oxyde de silicium.
 - 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que la matière constituant la couche sacrificielle (3; 8) est un polymère.
 - 19. Structure empilée (100), caractérisée en ce qu'elle a été fabriquée au moyen d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18.
- 30 20. Structure empilée (100), caractérisée en ce qu'elle comprend une couche sacrificielle (3,8) située entre un premier substrat (1) et un second substrat (5), et en ce qu'au moins un desdits premier (1) et

5

20

second (5) substrat possède une surface (2; 7) « structurée », au moins en partie.

- 21. S'tructure empilée selon la revendication 20, caractérisé en ce que ladite surface (2 ; 7) est structurée en raison de sa nature physicochimique.
- 22. Structure empilée selon la revendication 20, caractérisé en ce que ladite structuration de la surface (2; 7) est due à une rugosité (r_2 , r_7) supérieure à un seuil prédéterminé.
- 23. Structure empilée selon la revendication 22, caractérisé en ce 10 que ledit seuil prédéterminé est égal à 0,2 nm environ.
 - 24. Structure empilée selon l'une quelconque des revendications 20 à 23, caractérisé en ce qu'au moins l'un desdits substrats (1; 5) présente une couche superficielle (6; 9).
- 25. Structure empilée selon la revendication 24, caractérisé en ce 15 que ladite couche superficielle (6 ; 9) est monocristalline.
 - 26. Structure empilée selon la revendication 24 ou la revendication 25, caractérisé en ce que ladite couche superficielle (6 ; 9) est en silicium.
 - 27. Structure empilée selon la revendication 24, caractérisé en ce que ladite couche superficielle (6; 9) a pour effet de structurer ladite surface (2; 7) en raison de la nature physico-chimique de cette couche superficielle (6; 9).
 - 28. Structure empilée selon la revendication 27, caractérisé en ce que ladite couche superficielle (6 ; 9) est en nitrure de silicium.
- 29. Structure empilée selon l'une quelconque des revendications 20
 à 28, caractérisée en ce que la partie massive d'au moins un des substrats (1;
 5) est faite d'une matière semi-conductrice.
 - 30. Structure empilée selon la revendication 29, caractérisée en ce que ladite partie massive est en silicium.
- 31. Structure empilée selon l'une quelconque des revendications 20
 30 à 30, caractérisée en ce que la couche sacrificielle (3,8) est en oxyde de silicium.

32. Structure empilée selon l'une quelconque des revendications 20 à 30, caractérisée en ce que la matière constituant la couche sacrificielle (3,8) est un polymère.

33. Structure empilée selon l'une quelconque des revendications 20
à 32, caractérisée en ce qu'au moins l'un desdits substrats (1; 5) est une couche mince.

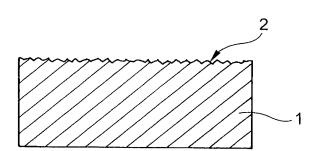


Fig.1

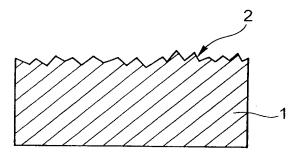


Fig.2

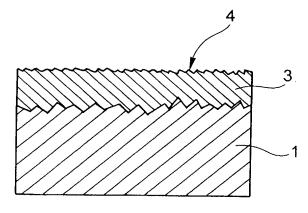
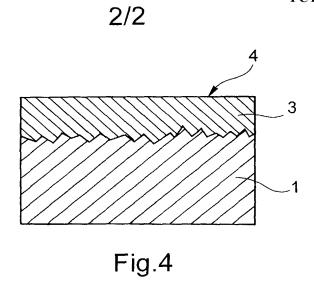


Fig.3



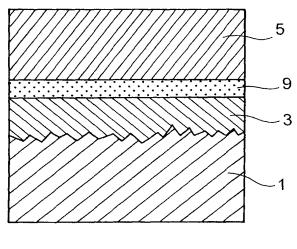


Fig.5

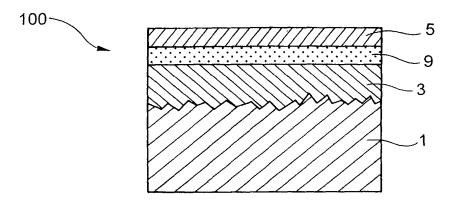


Fig.6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B81B3/00 H01L21/20 H01L21/762

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication. where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Х	FR 2 797 347 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 9 February 2001 (2001-02-09) page 13, line 19 - page 17, line 18	1-17, 19-31,33
Υ	figures 1-5	18,32
Y	US 6 198 159 B1 (KATSUKI SHOUZOU ET AL) 6 March 2001 (2001-03-06) column 1, line 29 - column 2, line 13 figure 1	18,32

Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed	 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 December 2004	28/12/2004
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Meister, M

4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR2004/001858

C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LIU X H ET AL: "Investigation of interface in silicon-on-insulator by fractal analysis" APPLIED SURFACE SCIENCE, 28 FEB. 2002, ELSEVIER, NETHERLANDS, vol. 187, no. 3, 28 February 2002 (2002-02-28), pages 187-191, XP002272808 ISSN: 0169-4332 * le texte entier *table 3	1-4,22, 23,27
Y	US 2002/145489 A1 (CORNETT KENNETH D ET AL) 10 October 2002 (2002-10-10) page 5, paragraph 82 - page 6, paragraph	1-5,7,8, 13-17, 19-24, 26,27, 29-31,33
	83 page 6, paragraph 85 - paragraph 90 figures 2,17-22 figures 25-27	
Y	YEE Y ET AL: "Polysilicon surface-modification technique to reduce sticking of microstructures" SENSORS AND ACTUATORS A, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, vol. 52, no. 1, 1 March 1996 (1996-03-01), pages 145-150, XP004007044 ISSN: 0924-4247 * alinéa < <introduction>> * * alinéa <<experimental>> * figures 2,5</experimental></introduction>	1-5,7,8, 13-17, 19-24, 26,27, 29-31,33
A	US 5 259 247 A (BANTIEN FRANK) 9 November 1993 (1993-11-09) column 3, line 65 - column 4, line 2 column 7, line 16 - line 64 figure 5	1,5,8,9, 20,24, 27,28

4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

	national Application No	
PC	T/FR2004/001858	

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
FR 2797347	A	09-02-2001	FR EP WO JP TW	2797347 A1 1203403 A1 0111667 A1 2003506892 T 457565 B	09-02-2001 08-05-2002 15-02-2001 18-02-2003 01-10-2001
US 6198159	B1	06-03-2001	JP DE	10275752 A 19813669 A1	13-10-1998 01-10-1998
US 2002145489	A1	10-10-2002	WO	02081365 A2	17-10-2002
US 5259247	Α	09-11-1993	DE JP JP	4106288 A1 3126467 B2 4326033 A	03-09-1992 22-01-2001 16-11-1992

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 B81B3/00 H01L21 H01L21/20

H01L21/762

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 B81B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. DOCUME	ENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS
Catémaria	Identification des desuments sités que le -

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 797 347 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 9 février 2001 (2001-02-09)	1-17, 19-31,33
Y	page 13, ligne 19 – page 17, ligne 18 figures 1–5	18,32
Y	US 6 198 159 B1 (KATSUKI SHOUZOU ET AL) 6 mars 2001 (2001-03-06) colonne 1, ligne 29 - colonne 2, ligne 13 figure 1	18,32

X Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
° Catégories spéciales de documents cités:	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent	date de priorité et n'apparienenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
°E° document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	"X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité
 L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) 	inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à	lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres

une exposition ou tous autres moyens documents de même nature, cette combinaison étant évidente *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée pour une personne du métier

*& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16 décembre 2004

28/12/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2

Fonctionnaire autorisé

NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

Meister, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	
atégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages per	tinents no. des revendications visée
	LIU X H ET AL: "Investigation of interface in silicon-on-insulator by fractal analysis" APPLIED SURFACE SCIENCE, 28 FEB. 2002, ELSEVIER, NETHERLANDS, vol. 187, no. 3, 28 février 2002 (2002-02-28), pages 187-191, XP002272808 ISSN: 0169-4332 * le texte entier *tableau 3	1-4,22, 23,27
,	US 2002/145489 A1 (CORNETT KENNETH D ET AL) 10 octobre 2002 (2002-10-10) page 5, alinéa 82 - page 6, alinéa 83 page 6, alinéa 85 - alinéa 90 figures 2,17-22 figures 25-27	1-5,7,8, 13-17, 19-24, 26,27, 29-31,33
,	YEE Y ET AL: "Polysilicon surface-modification technique to reduce sticking of microstructures" SENSORS AND ACTUATORS A, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, vol. 52, no. 1, 1 mars 1996 (1996-03-01), pages 145-150, XP004007044 ISSN: 0924-4247 * alinéa < <introduction>> * alinéa <<experimental>> * figures 2,5</experimental></introduction>	1-5,7,8, 13-17, 19-24, 26,27, 29-31,33
	US 5 259 247 A (BANTIEN FRANK) 9 novembre 1993 (1993-11-09) colonne 3, ligne 65 - colonne 4, ligne 2 colonne 7, ligne 16 - ligne 64 figure 5	1,5,8,9, 20,24, 27,28

4

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

ande Internationale No	
ande Internationale No PCT/FR2004/001858	

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s))	Date de publication
FR 2797347	A	09-02-2001	FR EP WO JP TW	2797347 1203403 0111667 2003506892 457565	A1 A1 T	09-02-2001 08-05-2002 15-02-2001 18-02-2003 01-10-2001
US 6198159	B1	06-03-2001	JP DE	10275752 19813669		13-10-1998 01-10-1998
US 2002145489	A1	10-10-2002	WO	02081365	A2	17-10-2002
US 5259247	A	09-11-1993	DE JP JP	4106288 3126467 4326033	B2	03-09-1992 22-01-2001 16-11-1992